

New cerium stannate compounds and their preparation, useful as pigments in thermoplastics and thermosetting compounds and as catalysts in gas treatments particularly oxidation of carbon monoxide

Patent Number: FR2785896

Publication date: 2000-05-19

Inventor(s): TOLLA BRUNO;; POUCHARD MICHEL;; DEMOURGUES ALAIN

Applicant(s): RHONE POULENC CHIMIE (FR)

Requested
Patent: ☐ FR2785896

Application
Number: FR19980014414 19981117

Priority Number
(s): FR19980014414 19981117

IPC C01G19/02; C01F17/00; C09D1/00; B01D53/94; B01J23/10; B01J23/14; C07C5/333;
Classification: C07C15/46; B01D135/00; B01D179/00; B01D185/10

EC Classification: C07C5/333B, B01D53/86H, B01D53/94H, B01J23/14, C01G19/00, C08K3/22,
C09D7/12D2

Equivalents:

Abstract

Two types of compound can be formed, presenting a single pyrochlore phase and are prepared by milling the oxides or metals. The cerium stannate compounds correspond to the formulae (I) and (II): $\text{Ce(III)}_2 - \delta - x\text{Ce(IV)}x\text{Sn(IV)}_2\text{O}_7 + x/2 - 3\delta/2$ (I) $\text{Ce(III)}_2 - \delta - \text{Sn(IV)}_2 - y\text{O}_7 - y - 3\delta/2$ (2) For formula (1) : δ is greater or equal to 0 and less than or equal to 2/3, and $x + \delta$ is greater or equal to 0 and less than or equal to 2 For formula (2) : δ is greater or equal to 0 and less than or equal to 2/3, and $2y + \delta$ is greater or equal to 0 and less than or equal to 2. The compounds are in a pure pyrochlore phase. Independent claims are also included for their preparation and use as dye pigments in numerous materials and compositions obtained, and as catalysts in oxidation reactions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 785 896

⑫ N° d'enregistrement national : 98 14414

⑬ Int Cl⁷ : C 01 G 19/02, C 01 F 17/00, C 09 D 1/00, B 01 D 53/94, B 01 J 23/10, 23/14, C 07 C 5/333, 15/46 // B 01 D 135:00, 179:00, 185:10

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 17.11.98.

⑯ Priorité :

⑰ Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.05.00 Bulletin 00/20.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑳ Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

㉑ Inventeur(s) : TOLLA BRUNO, DEMOURGUES ALAIN et POUCHARD MICHEL

㉒ Titulaire(s) :

㉓ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

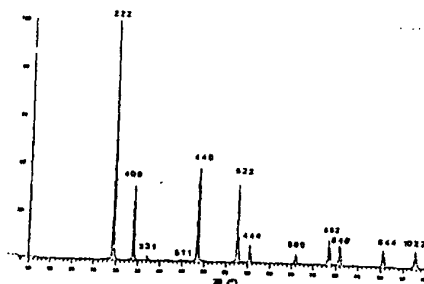
㉔ STANNATE DE CERIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT OU DANS LE TRAITEMENT DE GAZ.

㉕ L'invention concerne un stannate de cérium, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant ou dans le traitement de gaz.

Le stannate de cérium de l'invention est caractérisé en ce qu'il répond à la formule

(1) $\text{Ce}^{III}_{2-2x} \text{Ce}^{IV}_x \text{Sn}^{IV}_2 \text{O}_{7+x/2-3\delta/2}$ ou (2) $\text{Ce}^{III}_{2-2x} \text{Sn}^{IV}_2 \text{O}_{7+y-3\delta/2}$ avec x , y et δ vérifiant les équations suivantes: pour la formule (1) $0 \leq \delta \leq 2/3$ et $0 \leq x + \delta \leq 2$ et pour la formule (2) $0 \leq \delta \leq 2/3$ et $0 \leq 2y + 3\delta \leq 2$; et il se présente en outre sous une phase pyrochlore pure.

Le stannate (i) de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou de formule (2) est préparé à partir d'un mélange comprenant du cérium et de l'étain, le cérium et l'étain étant sous forme métal ou sous forme oxyde, au moins un des éléments cérium et étain étant sous forme oxyde, et par chauffage du mélange à une température comprise entre 700°C et 1000°C sous vide ou sous un gaz inerte. Le stannate (ii) de formule (1) dans laquelle $x > 0$ est obtenu en chauffant un stannate (i) sous une atmosphère contenant de l'oxygène.



FR 2 785 896 - A1



**STANNATE DE CERIUM. PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME
PIGMENT COLORANT OU DANS LE TRAITEMENT DE GAZ**

RHODIA CHIMIE

5

La présente invention concerne un stannate de cérium, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant ou dans le traitement de gaz.

On connaît les stannates de terres rares de formule $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ qui sont utilisés dans l'industrie de la céramique ou dans la fabrication de matériels électriques. Ces
10 stannates présentent une structure pyrochlore. Toutefois, il n'a pas été possible jusqu'à présent de préparer un stannate de cérium se présentant sous une phase pure.

La présente invention vise à procurer un tel produit.

Le stannate de cérium de l'invention est caractérisé en ce qu'il répond à la formule (1) $\text{Ce}^{\text{III}}_{2-\delta-x}\text{Ce}^{\text{IV}}_x\text{Sn}^{\text{IV}}_2\text{O}_{7+x/2-3\delta/2}$ ou (2) $\text{Ce}^{\text{III}}_{2-\delta}\text{Sn}^{\text{IV}}_{2-y}\text{Sn}^{\text{II}}_y\text{O}_{7-y-3\delta/2}$ avec

15 x, y et δ vérifiant les équations suivantes :

pour la formule (1) $0 \leq \delta \leq 2/3$ et $0 \leq x+\delta \leq 2$,

et pour la formule (2) $0 \leq \delta \leq 2/3$ et $0 \leq 2y+3\delta \leq 2$,

et il se présente en outre sous une phase pyrochlore pure.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un stannate de formule
20 (1) dans laquelle $x = 0$ ou de formule (2) et qui est caractérisé en ce qu'on forme un mélange comprenant du cérium et de l'étain, le cérium et l'étain étant sous forme métal ou sous forme oxyde, au moins un des éléments cérium et étain étant sous forme oxyde, et on chauffe le mélange à une température comprise entre 700°C et 1000°C, sous vide ou sous un gaz inerte.

25 L'invention couvre aussi un procédé de préparation d'un stannate de formule (1) dans laquelle $x > 0$ et qui est caractérisé en ce qu'on chauffe sous une atmosphère contenant de l'oxygène un stannate de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou de formule (2).

30 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est un spectre RX d'un produit selon l'invention.

Les stannates de l'invention se présentent sous différentes variantes. Selon une première variante et en se référant aux formules (1) et (2) données plus haut, le
35 nombre d'atomes d'oxygène dans le stannate est de 7. Selon une seconde variante, ce nombre est inférieur à 7 et selon une troisième variante, ce nombre est supérieur à 7. Dans tous les cas, les stannates peuvent présenter des lacunes en cérium. La valence du cérium varie de III à IV. L'étain est généralement présent dans le degré d'oxydation

+IV ou dans les degrés +II et +IV (formule (2)), dans ce dernier cas, l'étain à l'état +IV étant majoritaire.

La valence du cérium et de l'étain sont déterminées respectivement à l'aide de mesures magnétiques SQUID et par spectroscopie Mössbauer. Le taux d'oxygène est mesuré par analyse thermogravimétrique.

Une autre caractéristique des stannates de l'invention est qu'ils sont phasiquement purs. Ils ne présentent en effet qu'une seule phase du type pyrochlore. Cette pureté est donnée dans la limite de précision de la diffraction RX.

Les stannates de l'invention peuvent répondre plus particulièrement aux formules suivantes : $\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{Sn}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ (1-1); $\text{Ce}^{\text{IV}}_2\text{Sn}^{\text{IV}}_2\text{O}_8$ (1-2); $\text{Ce}^{\text{III}}_{4/3}\text{Sn}^{\text{IV}}_2\text{O}_6$ (1-3); $\text{Ce}^{\text{III}}_{1,9}\text{Sn}^{\text{IV}}_{1,95}\text{Sn}^{\text{II}}_{0,05}\text{O}_{6,85}$ (2-1).

Dans le cas du stannate selon la formule (1-1), celui-ci présente un paramètre de maille cubique a (déterminé à partir du diagramme de diffraction X) de 1,065nm qui est compatible avec le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ conformément aux clichés de microdiffraction électronique. Ce stannate présente une densité de 6,750.

Les procédés de préparation des stannates vont maintenant être décrits.

Un premier procédé concerne la préparation des produits de formule (1) dans laquelle $x = 0$, par exemple les produits des formules précitées (1-1) ou (1-3), ou de formule (2), par exemple de formule précitée (2-1), c'est à dire les produits selon la première ou la seconde variante mentionnée plus haut. Ce procédé part d'un mélange comprenant du cérium et de l'étain. Le cérium et l'étain peuvent être sous forme métal ou sous forme oxyde. Il est nécessaire toutefois qu'un au moins des éléments cérium et étain soit sous forme oxyde. On peut donc utiliser l'oxyde de cérium CeO_2 , les oxydes SnO_2 et/ou SnO . Comme oxyde d'étain on préfère utiliser SnO_2 à SnO , ce dernier oxyde pouvant comprendre une certaine quantité de SnO_2 . Lorsqu'un élément métallique est utilisé, on emploie de préférence l'étain. Les métaux et/ou les oxydes sont mélangés dans les proportions stoechiométriques nécessaires pour obtenir le stannate répondant à la formule désirée.

On forme généralement le mélange en broyant les oxydes et/ou les métaux et le mélange broyé ainsi obtenu est de préférence pastillé, par exemple par pressage uniaxial.

L'étape suivante du procédé comprend le chauffage du mélange à une température comprise entre environ 700°C et environ 1000°C, plus particulièrement entre 800°C et 1000°C. La température doit être suffisamment élevée pour obtenir la phase pyrochlore. Elle ne doit pas dépasser environ 1000°C car il peut y avoir dans ce cas une décomposition du stannate en CeO_2 et SnO_2 . Le chauffage se fait sous vide ou sous un gaz inerte. Le vide est un vide statique. Comme gaz inerte, on peut utiliser l'argon ou l'azote. Le gaz inerte peut contenir éventuellement une faible proportion

d'hydrogène qui est d'au plus 10% en volume en général, plus particulièrement d'au plus 4% en volume. Si le chauffage se fait sous balayage gazeux, le gaz inerte doit être exempt d'oxygène. Par exempt d'oxygène on entend une teneur en oxygène inférieure à 5vpm.

- 5 La durée du chauffage peut être comprise par exemple entre environ 24h et environ 72h. Il est possible à la fin d'une étape de chauffage de refroidir le mélange, d'effectuer un broyage de ce mélange et de le soumettre à un nouveau chauffage dans les mêmes conditions que celles qui viennent d'être données. On peut ainsi effectuer plusieurs cycles de broyage et de chauffage ce qui facilite l'obtention d'une
- 10 phase pure.

Les produits de formule (1) dans laquelle $x > 0$, c'est à dire ceux correspondant à la troisième variante décrite plus haut peuvent être obtenus par le procédé suivant.

- On part des stannates de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou de formule (2) c'est à dire ceux selon la première ou la seconde variante et on les chauffe sous une
- 15 atmosphère contenant de l'oxygène. Cette atmosphère peut être de l'oxygène pur. Par ce traitement, les stannates de départ fixent de l'oxygène.

- La température à laquelle se fait ce chauffage est de 700°C environ au plus. Cette température est d'au moins environ 210°C, plus particulièrement d'au moins 250°C. En deçà de cette valeur, la fixation d'oxygène ne se produit pas. Au delà de
- 20 700°C, l'obtention d'un produit phasiquement pur n'est plus possible. On notera que les conditions définies ici sont valables pour un chauffage à pression atmosphérique.

La teneur en oxygène du stannate est fonction de la température à laquelle est conduit le chauffage. Généralement, cette teneur est d'autant plus grande que la température est élevée.

- 25 Les stannates de l'invention peuvent avoir plusieurs applications.

Ceux de formule (1) dans laquelle $x = 0$ (Ce de valence III) ou $x = 2-5$ (Ce de valence IV) peuvent être utilisés comme pigments colorants. On peut mentionner tout particulièrement pour cette application ceux de formules (1-1) et (1-2) précitées.

- Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de
- 30 matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

- Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate
- 35 de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrat de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les stannates selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

- 5 On peut également mettre en oeuvre les stannates de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

- 10 Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en oeuvre les stannates de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en oeuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

- 15 Ainsi, les stannates selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

- 20 Les stannates de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophtalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par
25 exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

- 30 Généralement, les stannates sont mis en oeuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

- Enfin, les stannates selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la
35 cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques, les glaçures.

L'invention concerne aussi les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un stannate du type décrit ci-dessus.

5 Les stannates de l'invention peuvent par ailleurs être utilisés, comme catalyseur ou dans un système catalytique, dans le traitement des gaz. Ils peuvent en effet catalyser l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans ces gaz.

10 Les gaz susceptibles d'être traités dans ce cas sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne des véhicules automobiles notamment. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

15 L'invention concerne ainsi un procédé de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne qui est caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur ou un système catalytique comprenant un stannate selon la formule (1) ou (2) et tel que décrit plus haut.

Ceux de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou $x = 2-\delta$ peuvent être utilisés tout particulièrement.

20 Les stannates de l'invention s'appliquent ainsi au traitement des gaz de moteurs à combustion interne qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des
25 moteurs à combustion interne. En d'autres termes, le stannate de l'invention s'applique au traitement des gaz issus de systèmes du type décrit au paragraphe précédent et fonctionnant en permanence dans des conditions telles que λ soit toujours strictement supérieur à 1. Dans le cas des gaz présentant une teneur élevée en oxygène, les
30 stannates de l'invention s'appliquent ainsi, d'une part, au traitement des gaz de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) généralement comprise entre 2,5 et 5% et, d'autre part, au traitement des gaz qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de
35 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Par ailleurs, les stannates de l'invention s'appliquent aussi au traitement des gaz de moteurs pour l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents

dans ces gaz, dans le cas de moteurs à essence classiques fonctionnant autour de la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$.

Dans cette application au traitement des gaz, le stannate peut être utilisé dans des compositions catalytiques qui peuvent se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables, ces compositions pouvant comprendre le stannate de l'invention sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, comme, par exemple, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 ou leurs mélanges.

L'invention concerne aussi plus particulièrement un système catalytique pour les procédés de traitement de gaz décrits plus haut. Ce système est caractérisé en ce qu'il comprend un stannate selon l'invention, sur un substrat. Un tel système comprend généralement un revêtement (wash coat) incorporant le stannate et un support du type décrit ci-dessus, le revêtement étant déposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

L'invention concerne aussi enfin l'utilisation d'un stannate tel que décrit ci-dessus pour la fabrication d'un tel système catalytique.

Les stannates de l'invention peuvent encore être utilisés comme catalyseur dans un procédé de déshydrogénation d'un composé organique.

Comme procédé de ce type, on peut mentionner ceux mettant en oeuvre des réactions de déshydrogénation dans lesquelles au moins une liaison simple C-C est transformée en une liaison double C=C. On peut mentionner notamment les réactions permettant la préparation de diènes à partir de carbures éthyléniques, par exemple la préparation du chloroprène à partir des chloro-2 butène-1 et chloro-3 butène-1 ou encore la déshydrogénation du butène-1 pour obtenir le butadiène. On peut mentionner aussi la déshydrogénation des hydrocarbures aromatiques, comme la transformation par déshydrogénation de composés alkyl-aromatiques en composés alkylène-aromatiques, par exemple la déshydrogénation de l'alkylbenzène en allylbenzène. On peut citer tout particulièrement la déshydrogénation de l'éthylbenzène pour la préparation du styrène.

Les réactions de déshydrogénation sont conduites d'une façon connue. Dans le cas de la déshydrogénation de l'éthylbenzène pour la préparation du styrène, on peut indiquer, à titre d'exemple non limitatif les conditions opératoires qui suivent. On réalise la réaction à une température généralement comprise entre environ 500°C et environ 700°C. On peut opérer à la pression atmosphérique ou à une pression inférieure ou encore sous pression. On préfère mettre en oeuvre le procédé en continu. De l'eau ou de la vapeur d'eau peut être utilisée avec le réactif pour aider à l'élimination des

résidus carbonés du catalyseur. On utilise de préférence le catalyseur en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs.

Dans cette application aux procédés de déshydrogénation, le stannate peut être utilisé dans des compositions catalytiques qui peuvent se présenter, là aussi, sous les formes et sur les supports divers qui ont été décrits plus haut au sujet de l'application au traitement des gaz.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un stannate tel que décrit ci-dessus pour la fabrication de ces mêmes compositions catalytiques en vue de leur utilisation aux procédés de déshydrogénation.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la synthèse de $\text{Ce}^{\text{III}}_{1,9}\text{Sn}^{\text{IV}}_{1,95}\text{Sn}^{\text{II}}_{0,05}\text{O}_{6,85}$.

On part d'oxyde de cérium CeO_2 , d'oxyde d'étain SnO_2 et d'étain métal Sn, sous forme poudre. Le rapport oxyde d'étain/étain métal est fixé de manière à réduire tout le Ce IV en Ce III. Les produits sont mélangés dans un broyeur rotatif pendant une nuit.

Le mélange est placé dans un creuset d'alumine, lui même placé dans un tube de silice vitreuse. On chauffe à 900°C sous un balayage d'argon pendant 72 heures. On effectue plusieurs traitements identiques après refroidissements et broyages intermédiaires.

La figure 1 donne le diagramme de diffraction X du produit ainsi obtenu. Le produit se présente sous la forme d'une phase pyrochlore pure. On détermine un paramètre de maille cubique a de 1,065nm.

Le stannate présente une densité de 6,750.

La caractérisation magnétique par mesure SQUID confirme le degré d'oxydation III ($4f^1$) du cérium, la susceptibilité magnétique suit en effet une loi de Curie-Weiss au delà de 150K avec C voisin de 1,50.

L'étude par résonance Mössbauer de l'étain à 293K montre un pic décomposable en deux doublets, l'un (95%) relatif à l'étain IV ($\delta = 0,078\text{mms}^{-1}$, δ représentant ici le déplacement chimique), l'autre en quantité très limitée relatif à l'étain II ($\delta = 2,98\text{mms}^{-1}$).

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation de $\text{Ce}^{\text{IV}}_2\text{Sn}^{\text{IV}}_2\text{O}_8$.

On chauffe sous oxygène pur le produit de l'exemple 1 à une température de 400°C pendant 4 heures.

L'analyse par diffraction X du produit montre qu'il se présente sous la forme d'une phase pyrochlore pure. On détermine un paramètre de maille cubique a de 1,055nm.

Le stannate présente une densité de 7,24.

La caractérisation magnétique par mesure SQUID confirme le degré d'oxydation IV du cérium.

On a mesuré par ailleurs les coordonnées chromatiques du produit. Les résultats sont les suivants :

$$L^* = 75,05 \quad a^* = 6,38 \quad b^* = 61,61.$$

Ces coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* sont données dans le système CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983). Elles sont calculées par rapport à une courbe de réflexion réalisée sur un spectrophotomètre UV visible de marque Varian. La nature de l'illuminant est D65. La surface d'observation est une pastille circulaire de 12,5 cm² de surface. Les conditions d'observation correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10°. Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation des stannates des exemples 1 et 2 au traitement de gaz.

On a tout d'abord déterminé le pouvoir de stockage de l'oxygène du produit de l'exemple 1 en utilisant un test qui évalue la capacité du produit à successivement oxyder des impulsions de monoxyde de carbone d'oxygène et à consommer des impulsions d'oxygène pour réoxyder la composition. La méthode employée est dite alternée.

Le gaz porteur est de l'hélium pur à un débit de 10l/h. Les injections se font par l'intermédiaire de boucle contenant 16ml de gaz. Les impulsions de CO sont effectuées en utilisant un mélange gazeux contenant 5% de CO dilué dans l'hélium tandis que les impulsions d'O₂ se font à partir d'un mélange gazeux contenant 2,5% d'O₂ dilué dans l'hélium. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

La quantité d'oxygène consommée permet de déterminer la capacité de stockage d'oxygène. La valeur caractéristique du pouvoir de stockage d'oxygène est exprimée en ml d'oxygène (dans les conditions normales de température et de pression) par gramme de produit introduit et elle est mesurée à 400°C et à 500°C.

La capacité de stockage de l'oxygène du produit de l'exemple 1 ainsi mesurée est de 1,1ml/g à 400°C et de 4,8ml/g à 500°C.

Par ailleurs, les produits sont testés pour évaluer leurs performances catalytiques.

Pour ce faire, on charge 0,5g du produit en poudre dans un réacteur en hastelloy. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

- NO = 950vpm
- C₃H₆ = 375vpm
- CO₂ = 14%
- H₂O = 10%
- CO = 1,4% en mélange riche et 0,4% en mélange pauvre
- O₂ = 0,4% en mélange riche et 0,8% en mélange pauvre
- N₂ = qsp 100%

Le débit global est de 30NI/h.

La VVH est de 2000h⁻¹.

Les signaux de C₃H₆ et de CO, sont enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur. Ils sont donnés par un analyseur à infra-rouge NICOLET.

L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux C₃H₆ et CO en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 550°C à raison de 10°C/mn et à partir des relations suivantes :

- Le taux de conversion de C₃H₆ (TC₃H₆) en % qui est donné par :

$T(C_3H_6) = 100(C_3H_6^0 - C_3H_6)/C_3H_6^0$ avec C₃H₆⁰ signal de C₃H₆ à l'instant t = 0 qui correspond au signal de C₃H₆ obtenu avec le mélange réactionnel en court-circuitant le réacteur catalytique et C₃H₆ est le signal de C₃H₆ à l'instant t.

- Le taux de conversion de CO (TCO) en % qui est donné par :

$T(CO) = 100(CO^0 - CO)/CO^0$ avec CO⁰ signal de CO à l'instant t = 0 qui correspond au signal de CO obtenu avec le mélange réactionnel en court-circuitant le réacteur catalytique et CO est le signal de CO à l'instant t.

Les produits sont testés dans les conditions correspondant à celles d'un moteur fonctionnant en mélange riche et en mélange pauvre. Les performances de Ce^{III}₂Sn^{IV}₂O₇ sont données dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

Le rapport R indiqué ci-dessous est égal à 1/λ.

Tableau 1

Activité catalytique du catalyseur en mélange riche R = 1,024

Température (°C)	TC3H6 (%)	TCO (%)
300	3	4
350	8	10
400	46	40
450	74	68
500	70	62
550	74	62

5

Tableau 2

Activité catalytique du catalyseur en mélange pauvre R = 0,979

Température (°C)	TC3H6 (%)	TCO (%)
300	2	8
350	4	20
400	14	49
450	49	86
500	96	100
550	100	100

Les performances de $\text{Ce}^{\text{IV}}_2\text{Sn}^{\text{IV}}_2\text{O}_8$ sont données dans les tableaux 3 et 4 ci-dessous.

10

Tableau 3

Activité catalytique du catalyseur en mélange riche R = 1,024

Température (°C)	TC3H6 (%)	TCO (%)
300	2	5
350	9	16
400	46	55
450	85	89
500	49	64
550	52	62

Tableau 4Activité catalytique du catalyseur en mélange pauvre $R = 0,979$

Température (°C)	TC _{3H6} (%)	TCO (%)
300	4	13
350	5	28
400	26	63
450	55	92
500	95	100
550	100	100

5

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre l'utilisation du produit de l'exemple 1 au traitement de gaz dans le cas d'un mélange gazeux riche en oxygène.

Pour ce faire, on charge 0,2g du produit en poudre dans un réacteur en quartz.

- 10 La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) :

- NO = 300vpm
- 15 - C₃H₆ = 150vpm
- C₃H₈ = 150vpm
- CO₂ = 10%
- H₂O = 10%
- CO = 350vpm
- 20 - O₂ = 10%
- N₂ = qsp 100%

Le débit global est de 30NI/h.

La VVH est de 2000h⁻¹.

- 25 Le signal de HC (C₃H₆ et C₃H₈) est donné par un détecteur BECKMAN du type hydrocarbures totaux, basé sur le principe de la détection par ionisation de flamme. Le signal de CO est donné par un analyseur à infrarouge ROSEMOUNT.

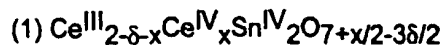
- L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux HC et CO en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 700°C à raison de 15°C/mn et à partir des mêmes relations que celles données dans l'exemple 3. Les
- 30 performances du produit sont données dans le tableau 5 ci-dessous

Tableau 5

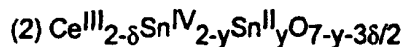
Température (°C)	THC (%)	TCO (%)
300	0	4
350	0	6
400	0	16
450	6	34
500	27	60
550	52	85
600	66	94
650	95	97
700	100	99

REVENDEICATIONS

1- Stannate de cérium, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



ou



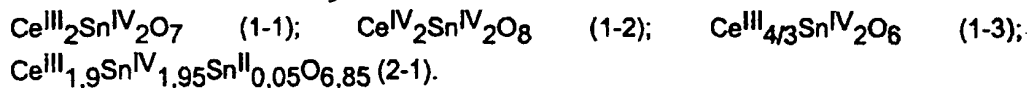
avec x, y et δ vérifiant les équations suivantes :

pour la formule (1) $0 \leq \delta \leq 2/3$ et $0 \leq x+\delta \leq 2$,

et pour la formule (2) $0 \leq \delta \leq 2/3$ et $0 \leq 2y+3\delta \leq 2$,

et en ce qu'il se présente sous une phase pyrochlore pure.

2- Stannate selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à l'une des formules suivantes :



3- Stannate selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (1-1) et en ce qu'il présente un paramètre de maille cubique a de 1,065nm.

4- Procédé de préparation d'un stannate selon la revendication 1 de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou de formule (2), caractérisé en ce qu'on forme un mélange comprenant du cérium et de l'étain, le cérium et l'étain étant sous forme métal ou sous forme oxyde, au moins un des éléments cérium et étain étant sous forme oxyde, et on chauffe le mélange à une température comprise entre environ 700°C et environ 1000°C sous vide ou sous un gaz inerte.

5- Procédé de préparation d'un stannate selon la revendication 1 de formule (1) dans laquelle $x > 0$, caractérisé en ce qu'on chauffe sous une atmosphère contenant de l'oxygène un stannate de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou de formule (2).

6- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on chauffe jusqu'à une température de 700°C.

7- Utilisation d'un stannate selon la revendication 1 de formule (1) dans laquelle dans laquelle $x = 0$ ou $x = 2-\delta$ comme pigment colorant.

8- Utilisation d'un stannate selon la revendication 1 de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou $x = 2-\delta$ comme pigment colorant dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, dans le finissage des cuirs et dans les revêtements stratifiés.

9- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un stannate selon la revendication 1 de formule (1) dans laquelle $x = 0$ ou $x = 2-\delta$.

10- Procédé de traitement de gaz en vue de l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur ou un système catalytique comprenant un stannate selon l'une des revendications 1 à 3.

11- Procédé de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur ou un système catalytique comprenant un stannate selon l'une des revendications 1 à 3.

12- Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé qu'on utilise un système catalytique comprenant un stannate selon l'une des revendications 1 à 3, les gaz présentant une teneur élevée en oxygène.

13- Système catalytique pour la mise en oeuvre d'un procédé selon la revendication 10, 11, ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend un stannate selon l'une des revendications 1 à 3 sur un substrat.

14- Procédé de déshydrogénation d'un composé organique, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur ou une composition catalytique comprenant un stannate selon l'une des revendications 1 à 3.

15- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on effectue la déshydrogénation de composés alkyl-aromatiques en composés alkylène-aromatiques.

16- Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'on effectue la déshydrogénation de l'éthylbenzène pour la préparation du styrène.

- 5 17- Utilisation d'un stannate selon l'une des revendications 1 à 3 pour la fabrication d'un système catalytique selon la revendication 13 ou d'une composition catalytique pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 14, 15 ou 16.

I/1

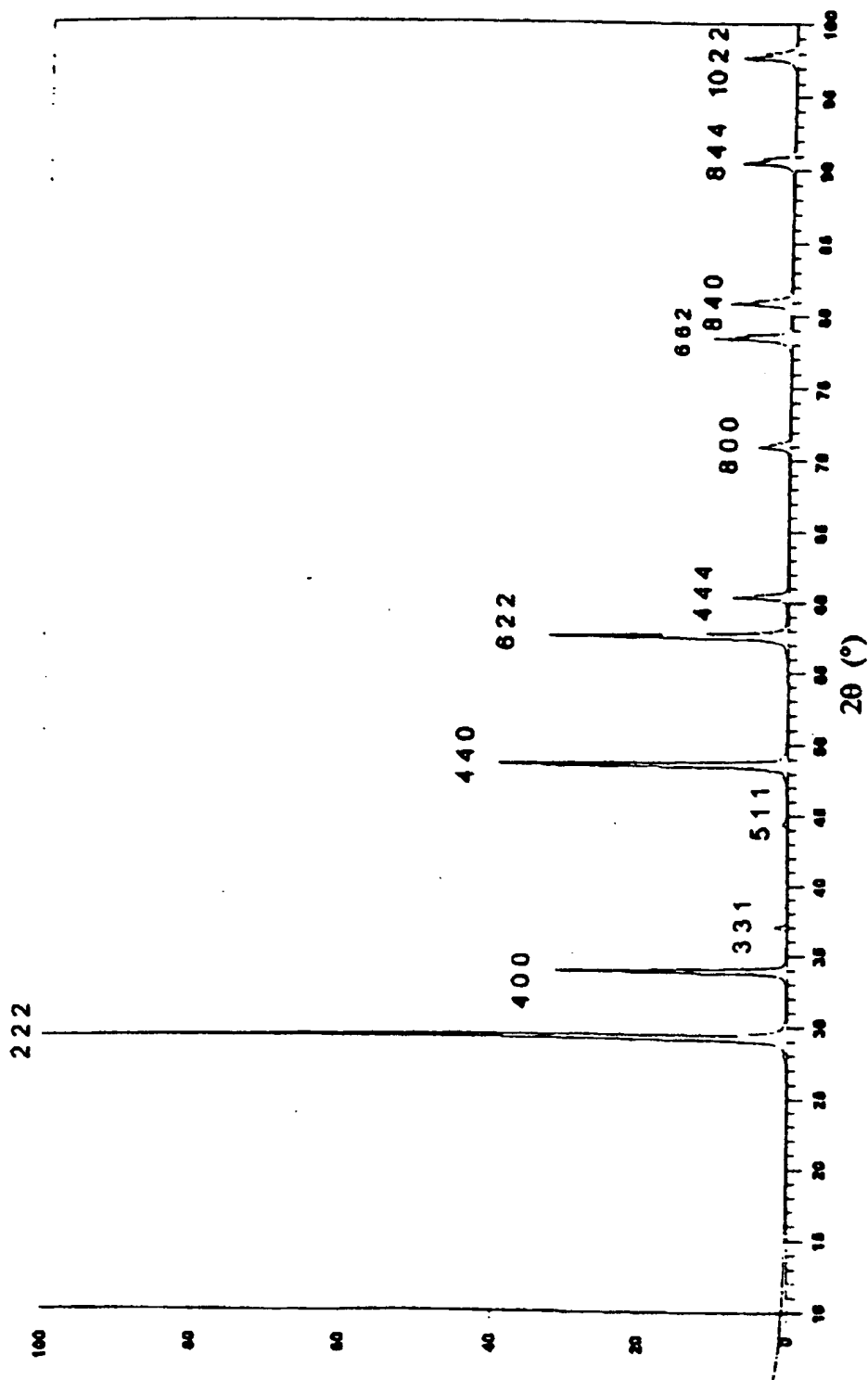


Figure 1

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 567779
FR 9814414

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 542 375 A (ENIRICERCH SPA) 19 mai 1993 (1993-05-19) * le document en entier *	1-6, 10, 11
X	GB 1 176 687 A (GENERAL ELECTRIC) 7 janvier 1970 (1970-01-07) * le document en entier *	1, 2
A	EP 0 318 808 A (KATALISTIKS INT INC) 7 juin 1989 (1989-06-07) * page 4; revendication 1 *	1
A	EP 0 405 891 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 2 janvier 1991 (1991-01-02)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01G B01J C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
4 août 1999		LIBBERECHT, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		